

Ich erwähne auch, dass ich das Kalk- und Natronsalz meiner Säure dargestellt habe, welche beide gut krystallisierte Verbindungen sind.

Endlich habe ich auch die Einwirkung von schmelzendem Kali und Natron auf meine Sulfosäure untersucht.

Die Kalischmelze verläuft unter den gewöhnlichen Erscheinungen, die Masse färbt sich kaum gelb, und wenn eine Probe beim Ansäuern reichlich schwefelige Säure entwickelt, unterbricht man und trägt sie nach dem Auskühljen in verdünnte Schwefelsäure ein. Der ätherische Auszug der Lösung setzt nach dem Verdampfen des Aethers bald Krystalle ab, die durch Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren mit Thierkohle farblos erhalten werden, alle Reactionen des Phloroglucins, sowie den Schmelzpunkt desselben zeigten und bei 100° getrocknet 22.41 pCt. Wasser verloren.

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56.83	57.14
H	4.69	4.76.

Die Menge des erhaltenen Phloroglucins ist nicht bedeutend, und es verdankt seine Entstehung keiner glatten Reaction, da jedenfalls auch Rücksubstitution von Wasserstoff eingetreten sein musste.

Neben dem Phloroglucin bildet sich auch etwas eines durch Bleizucker fühlbaren Körpers, der aber, aus dem Bleisalze abgeschieden, nur in Form brauner, amorpher Flocken und Häute, zur weiteren Untersuchung nicht einladend, erhalten wurde.

Die Natronschmelze ergab ein noch ungünstigeres Resultat. In den ätherischen Auszug gingen nur sehr geringe Quantitäten von organischer Substanz über, in der qualitativ Phloroglucin nachgewiesen werden konnte.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

309. Charles John Bell: Ueber die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eins der interessantesten Probleme aus der Zuckerchemie ist die Erklärung der Isomerie des Mannits und des Dulcits. Erlenmeyer und Wanklyn¹⁾ und später Otto Hecht²⁾ haben gezeigt, dass beide Zuckerarten dasselbe Hexyljodür liefern und daher von demselben Kohlenwasserstoff abstammen. Andererseits ist bekannt, dass Dulcit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 129.

²⁾ Dasselbst 165, 146.

Schleimsäure liefert, während Mannit als der Alkohol der Zuckersäure anzusehen ist. Es erhält sich demnach die Isomerie unabhängig von den Veränderungen der beiden Alkohol- oder Carboxylgruppen, und ist in der Verschiedenheit der den Alkoholen und Säuren gemeinschaftlichen Gruppe $[\text{CH}(\text{OH})]_4$ zu suchen. Die Verschiedenheit dieser Gruppe bleibt bei der Aetherbildung erhalten, da einerseits Mannit und Zuckersäure und andererseits Dulcit und Schleimsäure scharf von einander unterschiedene Aetherarten bilden. Tief eingreifende Veränderungen verwischen indessen diesen Unterschied, wie aus der von Chichester A. Bell und E. Lapper¹⁾ beobachteten Bildung von Pyrrol aus zuckersaurem Ammoniak hervorgeht. Ich habe nun auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer untersucht, ob bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und Mannit die Gruppe $[\text{CH}(\text{OH})]_4$ dieselbe Umwandlung zeigt, wie bei der Schleimsäure.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Zuckersäure.

Wichelhaus²⁾ fand, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf zuckersaures Cadmium die organische Substanz ohne Bildung bestimmter Chloride zerstört wird. Dies negative Resultat mag einerseits der Bildung von Chlorcadmium und andererseits den Versuchsbedingungen zugeschrieben werden, da man besondere Vorsichtsmaassregeln ergreifen muss, um ein günstiges Resultat zu erzielen.

Trocknes, möglichst reines, saures, zuckersaures Kali wird mit 6 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Kolben langsam auf 85° erhitzt, bis die Masse flüssig geworden ist. Erhitzt man sehr langsam, so findet keine Verkohlung statt. Giesst man die erhaltene Flüssigkeit in etwa die vierfache Menge Wasser, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Derselbe wurde durch Lösen in kohlensaurem Natron, Ausfällen mit Salzsäure und dreimaliges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, und wurde so in Form langer, seiden-glänzender Nadeln erhalten. Der Körper ist leicht in Alkohol, schwerer in Aether und sehr schwer in Wasser löslich und sublimirt bei 260° unter teilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 12 pCt. des angewandten Kalisalzes.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	34.12	34.41
H	1.92	2.20
Cl	33.64	33.56.

¹⁾ Diese Berichte X, 1961.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 252.

Die so erhaltene Säure zeigt also dieselbe Zusammensetzung wie die von Liès-Bodart¹⁾ aus Schleimsäure dargestellte Chlormuconsäure, und ist mit derselben identisch, wie ich mich durch eine vergleichende Untersuchung beider Substanzen überzeugt habe. Chlormuconsäure aus Zuckersäure und Chlormuconsäure nach Limpricht's²⁾ Methode aus Schleimsäure bereitet, wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung ätherifizirt, und die gebildeten Aether dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Beide Aether verhielten sich ganz gleich und schmolzen in demselben Moment bei 95—96°. Durch die Ueberführung der Zuckersäure in die Chlormuconsäure wird also der Unterschied zwischen Zuckersäure und Schleimsäure verwischt, und es kann diese Reaction daher nicht direct zur Erklärung der Isomerie beider Substanzen führen. Man kann nur die Vermuthung aussprechen, dass die gechlorten Säuren $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die zwar noch nicht dargestellt sind, aus denen die Chlormuconsäure aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch Abspaltung von zwei Salzsäuremolekülen entsteht, verschieden sind, dass aber diese Verschiedenheit durch den Uebergang in Chlormuconsäure verloren geht. Dieser Umstand dürfte wohl mehr für als gegen die Lebel-vant'Hoff'sche Theorie sprechen.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Mannit.

Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Alkohole findet bekanntlich in der Weise statt, dass einerseits Chloride andererseits Phosphorsäureäther gebildet werden. Bei mehrfachen Alkoholen kann die Bildung von Chloriden und Phosphorsäureäthern an einem und demselben Molekül geschehen und es ist hierin wohl der Grund zu suchen, weshalb bei dieser Reaction meistens nur schmierige Substanzen erhalten werden. So ist z. B. auch über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Mannit nichts Genaues bekannt, und es ist nur das durch directe Einwirkung der Salzsäure auf diesen Körper erhaltene Mono- und Dichlorhydrin in der Literatur beschrieben.

Fein geriebener Mannit wird mit einem grossen Ueberschuss — mehr als 6 Moleküle — Phosphorpentachlorid innig gemischt und nach Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Oelbade auf 140° erhitzt, bis die Masse ruhig kocht. Die Reaction verläuft ohne die geringste Verkohlung und ist in etwa 5 Stunden beendigt. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, worauf sich eine schwarze, theerartige, eigenthümlich riechende Substanz abscheidet, die zweimal im Dampfstrom destillirt wird. Das übergehende Öl von schwach gelblicher Farbe besitzt denselben eigenthümlichen Geruch und ist für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 325.

²⁾ Dasselbst 165, 253.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_6H_6Cl_4$:

	Ber. für $C_6H_6Cl_4$	Gefunden
C	32.73	32.5
H	2.73	2.8
Cl	64.54	65.3

Das Chlorid wird von Jodwasserstoffsäure schon beim Kochen reducirt, wegen Mangels an Material konnte indessen das Produkt nicht weiter untersucht werden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dulcit und andere Zuckerarten.

Da ein vorläufiger Versuch gezeigt hatte, dass die Reaction mit Dulcit glatter verläuft, als bei Anwendung von Mannit, so wandte ich mich an Hrn. Prof. Erlenmeyer, welcher die Güte hatte, mir eine Quantität des jetzt schwierig zu beschaffenden Materials zur Disposition zu stellen.

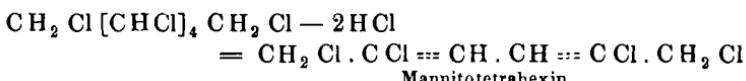
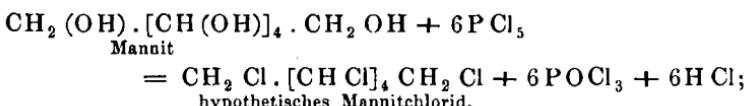
Die Operation wurde in der vorhin beschriebenen Weise ausgeführt, der Dulcit wird aber viel schwieriger angegriffen, und es dauert selbst bei Anwendung weniger Gramme 14 bis 15 Stunden bis die Einwirkung beendet ist. Das Produkt wurde mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel zweimal mit Dampf destillirt und auf diese Weise ein Oel erhalten, welches denselben Geruch und dasselbe Verhalten wie das aus Mannit gewonnene zeigte. Die Analyse ergab ebenfalls dieselbe Zusammensetzung $C_6H_6Cl_4$:

	Berechnet	Gefunden
Cl	64.54	65.1

Die Ausbeute war beträchtlicher als bei Mannit, aber doch nur sehr gering. In der Erwartung Hexyljodür oder Hexylen zu erhalten, wurde das Chlorid mit Jodwasserstoff gekocht. Da indessen hierbei wahrscheinlich in Folge unvollkommener Reduction der Bildung complicirter Jodverbindungen nur Spuren eines leichtflüchtigen Oeles entstanden, wurde die Substanz mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Auf diese Weise wurde ein flüssiger, leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff erhalten, aber leider auch in zu geringer Menge, um eine Analyse davon machen zu können.

Erythrit, Quercit und Sorbit gaben beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid auch ein Oel, dasselbe konnte aber wegen der geringen Quantitäten des disponiblen Materials nicht weiter untersucht werden. Was die Constitution des oben beschriebenen Chlorids, welches ich als Mannitotetrachlorhexin bezeichnen will, anbetrifft, so geht aus seiner Schwerflüchtigkeit hervor, dass es nicht die halbe Formel $C_3H_2Cl_2$ oder $C_3H_4Cl_2$ besitzen kann. Andererseits liegt auch kein Grund für die Annahme vor, dass dasselbe 12 Kohlenstoffatome enthält, und

so ist man berechtigt, dasselbe als ein Produkt der Abspaltung von Salzsäuremolekülen von dem normalen Mannitchloride zu betrachten:



Abgesehen von der Vertheilung der Chlor- und Wasserstoffatome bei den mittleren 4 Kohlenstoffatomen hat diese Formel einige Berechtigung, weil bei der Bildung dieses Chlorids ebenso wie bei der Entstehung der Chlormuconsäure zwei Salzsäuremoleküle abgespalten werden, wodurch es wahrscheinlich wird, dass auch bei dem Chloride die Endkohlenstoffatome keine Rolle spielen. Ebenso scheint der Unterschied zwischen Mannit und Dulcit bei der Bildung des Chlorids verschwunden zu sein, obgleich sich bei der Beschaffenheit des Chlorids und dem unzureichenden Studium desselben nichts Bestimmtes sagen lässt.

Wenn die obigen Mittheilungen über die Einwirkung des Fünf-fachchlorphosphors auf Mannit und andere Zuckerarten auch sehr unvollkommen und die daran geknüpften Betrachtungen sehr hypothetischer Natur sind, so geht doch daraus hervor, dass die Bildung der Chlormuconsäure keine isolirt dastehende Thatsache ist, sondern dass die isomere Zuckersäure und ebenso die entsprechenden Zuckerarten ein übereinstimmendes Verhalten zeigen, welches so zusammengefasst werden kann, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Gruppe der vier mittleren Kohlenstoffatome $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ in $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2$ verwandelt wird, während die Endkohlenstoffatome bei den Säuren in COCl , bei den Alkoholen in CH_2Cl übergehen.

310. H. Hassencamp: Ueber eine neue Bildungsweise von Methylviolett.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den in letztverflossener Zeit von den HH. Brunner und Brandenburg (diese Berichte XI, 697) und E. und O. Fischer (diese Berichte XI, 2096) veröffentlichten Bildungsweisen von Methylviolett möchte ich hier die Beobachtung einer Reaction anreihen, welche gleich der ersterwähnten darauf hinausläuft, dass durch Abspaltung einer Methylgruppe des Dimethylanilins die constituirende Methangruppe für den Farbstoff geschaffen wird.